



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 386 896 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.02.2004 Patentblatt 2004/06

(51) Int Cl.7: C04B 35/83, C04B 35/573,
F16D 69/02

(21) Anmeldenummer: 03015699.6

(22) Anmeldetag: 21.07.2003

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(30) Priorität: 29.07.2002 DE 10234400

(71) Anmelder: SGL CARBON AG
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• Sommer, Arno
86517 Wehringen (DE)

- Huber, Dieter
86154 Augsburg (DE)
- Straub, Dunja
86609 Donauwörth (DE)
- Shafi, Vahid, Dr.
86405 Meltingen (DE)

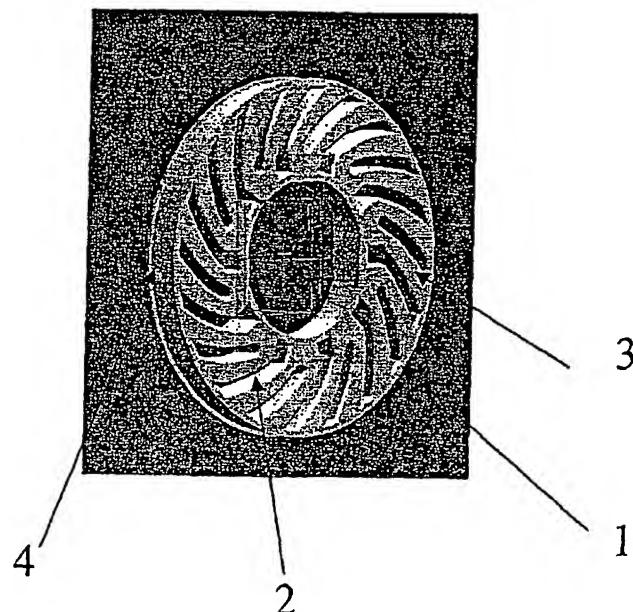
(74) Vertreter: Deckers, Hellmuth, Dr.
European Patent Attorney,
Bahnhofstrasse 26/A
55218 Ingelheim (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus faserverstärkten keramischen Materialien

(57) Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus faserverstärkten keramischen Materialien, wobei ein Grünkörper hergestellt wird, enthaltend kompressible Kerne und eine preßfähige Bindemittel und Faserstoff enthaltende Masse, die unter Kompression des Kerns

verpreßt wird, der Grünkörper ausgehärtet wird und durch Erhitzen in einer nicht oxydierenden Atmosphäre carbonisiert und pyrolysiert sowie gegebenenfalls siliziert wird, derart hergestellte Hohlkörper sowie deren Verwendung insbesondere als Brems- und Kupplungsscheibe

Fig. 1



EP 1 386 896 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus faserverstärkten keramischen Materialien. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur endkonturnahen Herstellung eines porösen faserverstärkten Kohlenstoff-haltigen Formkörpers mit Ausnehmungen oder Hohlräumen, insbesondere eines faserverstärkten C/C-Körpers (mit Kohlenstofffasern verstärkter Kohlenstoff, englisch "CFC" oder "CFRC", carbon fibre reinforced carbon), der aus binderhaltigen Faserstoffmassen mittels eines Preßvorganges unter Verwendung von Preßkernen geformt und in einer nachfolgenden thermischen Behandlung zu C/C umgesetzt wird, sowie gegebenenfalls die Nachverdichtung dieses porösen faserverstärkten Kohlenstoff-haltigen Formkörpers unter Ausbildung einer keramischen Matrix, insbesondere durch eine Flüssigmetall-Infiltration in den C/C-Körper, gegebenenfalls mit anschließender Wärmebehandlung, wobei die Matrix dann Metalle und die durch Reaktion mit dem Kohlenstoff gebildeten Metallcarbide sowie gegebenenfalls Reste von nicht umgesetztem Kohlenstoff enthält.

[0002] Unter "Metallen" werden hier alle Elemente verstanden, die Carbide bilden, die bei Raumtemperatur fest sind, also auch insbesondere Silicium.

[0003] Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft insbesondere die Herstellung von mit Kohlenstofffasern verstärkten keramischen Verbundwerkstoffen mit Ausnehmungen und Hohlräumen, welche über die Flüssigmetallinfiltration mit Siliciumschmelzen unter Reaktion zumindest eines Teils des Kohlenstoffs zu Siliciumcarbid in mit Kohlenstofffasern verstärkte Verbundwerkstoffe mit SiC-haltiger oder Kohlenstoff- und SiC-haltiger Matrix (C/SiC- oder C/C-SiC-Werkstoffe) umgesetzt werden. Anwendung finden diese Verbundwerkstoffe insbesondere bei Brems-, Kupplungs- und Reibscheiben, sowie als hochtemperaturbeständige Konstruktionswerkstoffe.

[0004] Heutzutage überwiegend verwendete Materialien für Bremsscheiben im Automobilbau sind Stahl oder Grauguß, und in der Luftfahrt mit Kohlenstofffasern verstärkte Kohlenstoff-Werkstoffe (C/C). Die von den Scheibenmaterialien geforderten Eigenschaften sind dabei hohe mechanische Stabilität, Temperaturbeständigkeit, Härte und Verschleißfestigkeit gegenüber dem Reibpartner in der Reibpaarung der Bremse. Die Einsatztemperatur bisher verwendeter Graugußbremscheiben ist dabei durch den Schmelzpunkt des Materials limitiert. Die mechanische Versagenstemperatur liegt, abhängig von der Belastung, bereits deutlich unterhalb des Schmelzpunktes. Weiterhin tritt durch Umwandlung des metallischen Gefüges beim Erhitzen die Gefahr einer Rißbildung in den Scheiben auf. Die Verwendung von faserverstärkter Keramik als Werkstoff für Bremsscheibenanwendungen erweist sich als Lösung für diese Problematik. Insbesondere Werkstoffe auf der

Basis von mit Kohlenstofffasern verstärktem Siliciumcarbid (C/SiC) haben sich für diese Anwendung als geeignet erwiesen. Die Vorteile dieses Materials sind die niedrigere Dichte (damit niedrigeres Gewicht bei gleichem Volumen), die hohe Härte und Temperaturbeständigkeit bis ca. 1400 °C und nicht zuletzt die extrem hohe Verschleißbeständigkeit. Das deutlich geringere Gewicht von Bremsscheiben aus diesen C/SiC-Werkstoffen erweist sich als positiver Einflußfaktor zur Verbesserung des Komforts und der Sicherheit durch die Reduktion der ungefederten Massen bei Kraftfahrzeugen und als wirtschaftlicher Faktor im Bereich der Luftfahrt. Die große Härte und Verschleißbeständigkeit von C/SiC-Bauteilen ermöglicht hier weit höhere Standzeiten im Vergleich zu bisher üblichen Materialien auf C/C-Basis oder Metallbasis.

[0005] Verfahren zur Herstellung von C/SiC-Bauteilen sind beispielsweise aus der Patentanmeldung DE-A 197 10 105 bekannt und umfassen unter anderem die folgenden Schritte :

- Herstellen einer preßfähigen Mischung aus Kohlenstoff-haltigen Fasern oder Faserbündeln (gemeinsam nachfolgend als "Faserstoff" bezeichnet), die mit einer Beschichtung überzogen sein können, einerseits und Füllmitteln und/oder Bindemitteln wie beispielsweise Harzen und/oder Pech andererseits,
- Formgebung der Mischung unter Druck und Temperatur und Carbonisierung der Kohlenstoff-haltigen Füll- und Bindemittel zur Herstellung eines Formkörpers, insbesondere eines aus mit Kohlenstofffasern verstärktem Kohlenstoff bestehenden Formkörpers (C/C) und gegebenenfalls Graphitierung
- Infiltrieren zumindest einer Randschicht des Formkörpers mit einer Silicium-Schmelze und zumindest partielle Reaktion des Siliciums mit dem Kohlenstoff im Formkörper zu SiC, wobei sich ein Formkörper bildet, der wenigstens in der Randschicht aus einer Verbundkeramik mit in einer Matrix aus überwiegend SiC, Si und C eingebetteten, Kohlenstoff-haltigen Fasern besteht (hier ebenfalls als C/SiC bezeichnet).

[0006] Im folgenden soll unter C/SiC allgemein auch die Werkstoffvariante verstanden werden, bei der wie oben beschrieben nur eine Randschicht siliciert wird.

[0007] Zu den üblichen Herstellungsverfahren gehören auch diejenigen, bei denen der C/C-Körper über die Flüssig- oder Gas-Phase mit Kohlenstoff-Vorläufern ("carbon precursors", Substanzen, die beim Erhitzen unter Ausschluß von oxydierenden Medien Kohlenstoff bilden) oder mit Kohlenstoff nachverdichtet wird, oder die Matrix aus überwiegend SiC, Si und C durch eine Gasphaseninfiltration (CVD, Chemical Vapour Deposition, oder CVI, Chemical Vapour Infiltration) oder durch die Pyrolyse von Si-haltigen präkeramischen Polyme-

ren erzeugt wird.

[0008] Heutige metallische Bremscheiben besitzen häufig von Luft durchströmte Lüftungsschlitzte oder -kanäle innerhalb der Scheibe, um das Temperaturumiveau der Scheibe zu reduzieren und den Verschleiß der Reibbeläge bei hoher Belastung zu senken. Derartige Lüftungskanäle werden auch bei Bremsscheiben auf C/SiC-Basis ausgebildet, besonders um das Temperaturniveau mit Rücksicht auf die Bremsbeläge und weitere Systemkomponenten zu senken.

[0009] Ein Verfahren zur Herstellung von Reibeinheiten aus C/C-SiC-Werkstoff mit Lüftungskanälen, Hohlräumen und Ausnehmungen, bei dem ein endkonturnah strukturierter poröser Kohlenstoffkörper mit flüssigem Silicium infiltriert wird, ist aus der EP-B 0 788 468 bekannt. Dieses Verfahren nutzt den Umstand, daß sich die Siliciumflüssigkeitsinfiltration und Ausbildung der Si- und SiC-reichen Verbundwerkstoff-Matrix nahezu ohne Geometrieveränderung des C/C-Vorkörpers vollzieht, so daß die Hohlräume und Ausnehmungen bereits im relativ weichen und gut zu bearbeitenden C/C-Vorkörper angelegt werden können und nicht erst in der sehr harten C/C-SiC-Verbundkeramik. Unter anderem wird vorgeschlagen, die Hohlräume und Ausnehmungen durch lösliche Kerne aus Schaumpolystyrol oder andere Hartschäume, durch pyrolyzierbare Kerne aus Polyvinylalkohol, oder durch Kerne aus Gummi, Holz, Metall oder Keramik zu bilden. Das Material der Kerne bildet die Lüftungskanäle der Reibeinheit ab, wobei die Stege zwischen den einzelnen Lüftungskanälen durch entsprechende Aussparungen innerhalb des Kernmaterials vorgegebenen werden.

[0010] Die bei der Herstellung kurzfaser verstärkter Keramiken eingesetzten faserhaltigen Preßmassen lassen sich im allgemeinen nur als relativ lockeres Haufwerk in die Preßform füllen. Daher sind zur Herstellung von Grüningern geeigneter Rohdichte hohe Verdichtungsverhältnisse der preßfähigen Masse beziehungsweise hohe Verfahrwege der Preßstempel notwendig. In der scheibenförmigen Zone innerhalb der Preßmasse, in der sich die Kerne befinden (nachfolgend als "Kernzone" bezeichnet) beziehungsweise in den Aussparungen zwischen den Kernen kann die Preßmasse diese Aussparungen nur unvollkommen füllen, da die Preßmasse durch die die Aussparungen begrenzenden Kerne am Fließen gehindert wird. Daher ist das Verdichtungsverhältnis in der Kernzone, nämlich in den Aussparungen und Zwischenräumen zwischen benachbarten Kernen stets geringer als in den über und unter der Kernzone liegenden Materialschichten. Der Fasergehalt in diesen Bereichen ist durch die geringere Verdichtung geringer als im restlichen Material. Dies kann einen besonders schädlichen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der faser verstärkten Keramik ausüben.

[0011] Als Kurzfaser werden hier Fasern mit einer mittleren Länge von höchstens 50 mm bezeichnet.

[0012] Als Faserbündel werden hier Gruppen von

Einzelfasern bezeichnet, die parallel orientiert sind und zumindest annähernd die gleiche Länge haben.

[0013] Abhilfe kann unter anderem dadurch geschaffen werden, daß die Preßmasse in den Aussparungen zwischen den Kernen durch geeignete Preßstempel vorverdichtet wird. Diese Vorgehensweise weist aber einige Nachteile auf. So ist sie verfahrenstechnisch aufwendig, da unter anderem zum normalen Preßverfahren die zusätzlichen Verfahrensschritte der Befüllung der Kern-Zwischenräume mit der Preßmasse und deren Vorverdichtung hinzukommen. Geeignete Preßwerkzeuge müßten Preßstempel in mehreren Ebenen aufweisen, von denen diejenigen im Bereich der Ausnehmungen der Kerne gegenüber dem Rest des Preßwerkzeuges separat verfahren werden können. Des Weiteren kann sich eine Grenzschicht oder Material- und Gefügephasengrenze zwischen den vorverdichteten Bereichen in der Kernzone einerseits und den darüber oder darunterliegenden Schichten andererseits ausbilden. Dies ist insbesondere für die mechanischen Eigenschaften des hierdurch erhältlichen keramischen Verbundwerkstoffs schädlich.

[0014] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren bereitzustellen und ein daran angepaßtes Kernmaterial zu entwickeln, durch welche faserverstärkte keramische Hohlkörper erhältlich sind, welche in der Kernzone (genauer in der von Preßmasse erfüllten Aussparungen zwischen den Kernen) keine geringere Faserstoffdichte aufweisen als in den darüber oder darunterliegenden Schichten, und die keine Phasengrenze am Übergang zwischen dem Material der Kernzone und dem Material der darüber oder darunterliegenden Schichten aufweisen. Die Kerne sollen weiter dargestellt sein, daß sie in einfacher Weise schonend aus dem Hohlkörper entfernt werden.

[0015] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß für ein Preßverfahren mit einem die gesamte Fläche des Preßlings erfassenden Preßstempel komprimierbare Kerne bereitgestellt werden, die zumindest in der Richtung der Verfahrwege der Preßstempel beim Preßvorgang eine Längenänderung von mindestens 5 % erfahren, wobei die Kerne aus einem Material bestehen, das bei der weiteren thermischen Behandlung des faserhaltigen Vorkörpers entweder vollständig pyrolysiert werden, oder unter Volumenschwund zumindest teilweise zersetzt werden.

[0016] Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus faserverstärkten keramischen Materialien, wobei

- 50 - im ersten Schritt komprimierbare Kerne hergestellt werden, deren Form zumindest in der Ebene senkrecht zur Preßrichtung im wesentlichen der Geometrie der zu bildenden Hohlräume entspricht,
- 55 - im zweiten Schritt ein Grünkörper hergestellt wird, indem in eine Form die genannten komprimierbaren Kerne und eine preßfähige Bindemittel und Faserstoff enthaltende Masse gefüllt werden,

- im dritten Schritt die faserstoffhaltige Masse verpreßt wird, wobei der Kern zumindest in Preßrichtung um mindestens 5 % seiner Ausdehnung in Preßrichtung komprimiert wird,
- im vierten Schritt die faserstoffhaltige Masse ausgehärtet wird, bevorzugt durch Erwärmen auf eine Temperatur von 120 °C bis 280 °C, wobei der dritte und vierte Schritt auch gleichzeitig oder zeitlich teilweise überlappend ausgeführt werden können,
- im fünften Schritt der auch als Vorkörper bezeichnete verfestigte Grünkörper durch Erhitzen in einer nicht oxydierenden Atmosphäre auf eine Temperatur von ca. 750 °C bis ca. 1100 °C zu einem C/C-Körper carbonisiert wird, und gegebenenfalls
- im sechsten Schritt der C/C-Körper unter Erhalt seiner Form mit einem flüssigen Metall infiltriert wird, wobei zumindest teilweise eine Reaktion des Kohlenstoff-Anteils der Matrix des C/C-Körpers mit dem Metall unter Bildung von Carbiden abläuft,

wobei die Kompressibilität der Kerne unter den Preßbedingungen eine Längenänderung in Preßrichtung um mindestens 5 % zuläßt, und die Kerne aus Material bestehen, das im fünften Schritt pyrolysiert, oder unter Volumenschwindung zumindest teilweise pyrolysiert wird. [0017] Dabei wird eine Masse als "preßfähig" bezeichnet, wenn sie nach Verdichten im Preßvorgang nach dem Entspannen ihre Form behält und nicht ohne weiteres zerbröseln.

[0018] Die gemäß diesem Verfahren hergestellten faser verstärkten keramischen Hohlkörper zeichnen sich dadurch aus, daß sie im Bereich der Kernzone eine Faserstoffdichte innerhalb des Materials aufweisen, die nicht geringer als die in den Schichten darüber und darunter ist, die durch die Höhe des kompressiblen Kerns eingestellt werden kann und daß keine Phasengrenzen am Übergang zwischen der Kernzone und den angrenzenden Werkstoffsschichten zu erkennen sind.

[0019] Erfnungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß in diesem Verfahren kompressible Kerne eingesetzt werden, die beim Preßvorgang zumindest in Preßrichtung zusammengedrückt oder komprimiert werden. Die Längenänderung ist durch Material, Höhe und Art des verlorenen Kernes gezielt einstellbar. Gegenüber einem Verfahren mit starren Kernen wird so ein größeres Preßform-Füllvolumen zur Verfügung gestellt. Während des Preßvorgangs wird der kompressible Kern bis auf eine zuvor bestimmbare Länge zusammengefahren, dadurch ist in den Aussparungen zwischen den Kernen das Verdichtungsverhältnis der preßfähigen Masse einstellbar.

[0020] Bevorzugt sind solche Kerne, die sich während des Pressens um mindestens 5 % bezogen auf deren Ausgangslänge zusammenpressen bzw. komprimieren lassen. Die Rückfederkraft des Materials ist dabei bevorzugt so gering, daß der ausgehärtete Grünling beim Entspannen nicht geschädigt werden kann. Aus diesem Grund sind beispielsweise Elastomere oder Gummi als

Kernmaterial nicht geeignet.

[0021] Die lineare Kompressibilität der erfundungsge- mäßen Kerne, also die relative Längenänderung in Richtung des Verfahrweges des Preßstempels, liegt bei mindestens 5 % der Ausgangslänge. Bevorzugt werden die Kerne auf 2 bis 80 % und besonders bevorzugt auf 5 bis 25 % ihrer Ausgangslänge in Preßrichtung komprimiert.

[0022] Dabei wird die Festigkeit der Kerne so gewählt, daß ein Preßdruck im Bereich von 0,1 bis 50 MPa zum Erreichen der gewünschten Kompression oder Stauchung ausreicht.

[0023] Im allgemeinen werden solche Kern-Materialien bevorzugt eingesetzt, deren Schmelztemperatur über der Härtungstemperatur des Grünkörpers liegt.

[0024] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die Kerne aus schmelzbaren Materialien hergestellt, die aus thermoplastischen und rückstandsfrei pyrolysbaren Polymeren (Kunststoffen) ausgewählt

20 sind, im weiteren auch Thermoplastkerne genannt. Erfnungsgemäß wird das thermoplastische Material für den Kern so gewählt, daß dessen Schmelzpunkt oberhalb der Härtungstemperatur des Formgebungsverfahrens für den Grünkörper, typischerweise im Bereich von 120 bis 300 °C, aber deutlich unterhalb der Carbonisierungstemperatur der gepreßten und ausgehärteten Grünkörper liegt. Üblicherweise liegt der Schmelzpunkt bei mindestens 150 °C, bevorzugt bei mindestens 180 °C und besonders bevorzugt zwischen 220 °C und 280

25 °C. Erfolgt die thermische Aushärtung der preßfähigen Mischung aber erst nach dem Zusammenfahren der Presse auf das Endmaß, so können auch solche Kernmaterialien eingesetzt werden, die bei oder unterhalb der Härtungstemperatur schmelzen oder auch zersetzt werden, da die preßfähige Masse dann bereits ihre Endkontur angenommen hat. Werden als Binder für die preßfähigen Mischungen Phenolharze gewählt, so liegt der Schmelzpunkt des Thermoplasten beispielsweise bevorzugt über 150 °C. Für die bevorzugte Preßform-gebung und Heiß-Härtung der Binder werden an den Thermoplastkern hohe Anforderungen an die Wärmeformbeständigkeit gestellt. Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur (bestimmt gemäß ISO 75A) liegt üblicherweise oberhalb von 80 °C, besonders bevorzugt bei mindestens 150 °C. Die Härte (Kugeldruckhärte) des Thermoplasten sollte mindestens 30 MPa betragen.

[0025] Werden als Material für die Kerne thermoplastische Kunststoffe eingesetzt, so erfolgt die Herstellung der Kerne bevorzugt über ein Spritzgußverfahren.

30 Allgemein eignen sich die bekannten Formungsverfahren, wie Kalt- oder Heiß-Pressen, Guß, Druckguß oder spanende Bearbeitung, je nach eingesetztem Material. [0026] Vorteilhafte Materialien für kompressible Preßkerne sind geschäumte Polymere. Hierbei sind thermoplastische Polymere bevorzugt, insbesondere diejenigen, welche sich rückstandsfrei pyrolysern lassen. Besonders geeignete Polymere sind Polyamide (PA) wie PA 66, Polyimide (PI) wie Polyätherimid (PEI),

Polynethylmethacrylimid (PMMI) oder modifiziertes Polymethacrylimid (PMI), Polyoxymethylen (POM) und Polyterephthalate (PETP, PBTP) sowie deren Copolymeren. Besonders geeignete Polymerschäume sind PMI-Schaum und geschäumtes Polystyrol.

[0027] Neben den rückstandsfrei bei Temperaturen von mindestens 750 °C pyrolysernden Polymeren sind auch diejenigen geeignet, die nur teilweise pyrolysiert oder carbonisiert werden, sofern hierbei eine wesentliche (mindestens 50 %) Volumenschwund stattfindet. Zu diesen Polymeren gehören unter anderem Duroplaste, wie Phenolharze beziehungsweise aus diesen gebildete Hartschäume. Es ist auch möglich, Mischungen von Materialien für die Kerne zu verwenden, von denen ein Teil rückstandsfrei pyrolysiert, und ein anderer Teil bei der Pyrolyse seine ursprüngliche Form so weit verliert, daß er in Form eines losen Pulvers oder unzusammenhängender Körner vorliegt.

[0028] Ebenso ist es aber auch möglich, ein locker gebundenes Haufwerk aus Polymerkugeln zu verwenden.

[0029] In einer weiteren vorteilhaften Variante der Erfindung werden mehrschichtige Kerne aus geschäumten Polymeren in sandwichartigen Strukturen eingesetzt. Dabei ist vorgesehen, daß mindestens eine der oberen oder unteren Flächen des Kernes durch ein hartes, unter Härtungsbedingungen unschmelzbares, insbesondere ein carbonisierbares Polymer bedeckt wird. Besonders bevorzugt ist sowohl die obere wie die untere Fläche des Kernes durch eine solche Schicht bedeckt. Dadurch wird erreicht, daß die Preßmasse nicht großflächig im direkten Kontakt mit dem relativ weichen komprimierbaren Material aus Polymerschaum steht und nicht durch Ungleichmäßigkeiten der unverdichteten Preßmasse zu einer ungleichmäßigen Verpressung des Kernmaterials führt. Dies hätte eine wellige rauhe und unebene Oberfläche des hier später gebildeten Hohlraums zur Folge. Durch das festere Material auf den Oberflächen des weichen Kerns wird der Preßdruck gleichmäßig in den kompressiblen Bereich des Kernes getragen, so daß glatte und ebene Grenzflächen im Grünkörper entstehen. Das Material, das die weichen Kerne bedeckt, wird bevorzugt bei Temperaturen von mindestens 250 °C unter Volumenabnahme zumindest zum Teil zersetzt.

[0030] In einer weiteren Variante wird das harte Material bei der "Sandwichbauweise" an der oberen und/oder unteren begrenzenden Fläche des Kernes durch einen Holzwerkstoff gebildet; beispielsweise aus Preßholz oder Spanplatten.

[0031] Eine weitere vorteilhafte Variante sieht mehrteilige Kerne vor, deren einzelne Teile unter Druckeinwirkung gegeneinander verfahrbar sind. In einer solchen Ausführungsform besteht der Kern aus zwei Halbkernen oder Halbschalen, von denen der erste Aussparungen im inneren Bereich enthält, welche den zweiten Halbkern aufnehmen können. Die zwei Halbkerne werden zunächst durch Verklebung oder durch eine Clip-Verbindung zusammengehalten und können so in die

Preßform eingebracht werden. Erst nach Anlegen des Preßdrucks reißt die Klebung oder die Clip-Verbindung, wodurch der zweite Halbkern in den ersten geschoben werden kann. Der erste Kern bildet dabei die Führung des zweiten. Der Verfahrweg des zweiten Kerns kann durch Vorsprünge in der Aussparung des ersten Kernes oder durch die Tiefe der Aussparung selbst exakt eingestellt werden.

[0032] Das erfundungsgemäße Verfahren sieht vor, daß im zweiten Schritt preßfähige Massen aus Kohlenstofffasern, thermisch aushärtbaren Bindern, und - insbesondere Kohlenstoff-haltigen - Zuschlagstoffen gemeinsam mit den oben beschriebenen Kernen in die Preßform gefüllt werden. Dabei wird die Geometrie des gebildeten Körpers festgelegt.

[0033] Bevorzugt werden die Kohlenstofffaserschichten des C/C-Vorkörpers in der Nähe des Kerns in vorgegebener Vorzugsrichtung der Kohlenstoff-Verstärkungsfasern auf den Kern aufgebaut. Hierfür werden bevorzugt solche preßfähigen Massen verwendet, die Kohlenstofffasern mit einer mittleren Länge von mindestens 5 mm enthalten. Besonders bevorzugt sind preßfähige Massen, die Kohlenstofffasern in Form von Kurzfaserbündeln mit einer mittleren Länge von höchstens 50 mm enthalten, und wobei die Fasern eine Beschichtung aus pyrolytischem Kohlenstoff aufweisen, der durch Carbonisieren von Polymeren, Harzen oder Pechen gebildet ist. Bevorzugt wird dann die preßfähige Masse so in die Form gefüllt, daß die Kohlenstofffasern überwiegend parallel zur Richtung der höchsten Zugbeanspruchung des resultierenden Formteils orientiert sind. Überwiegend bedeutet in diesem Zusammenhang mindestens 50 %. Es ist auch möglich, die Kerne mit parallel gelegten und gebunden Kohlenstofffäden (englisch "tapes" oder "UDT" = unidirectional tapes genannt) zu umwickeln, und diese Hülle gegebenenfalls mit thermisch aushärtbaren Bindern zu fixieren. Auf diese Schicht vorzugsorientierter Kohlenstofffasern oder Fäden werden dann üblicherweise weitere preßfähige Massen mit geringerer Faser-, oder Faserbündellänge geschichtet.

[0034] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden Kohlenstofffasern in Form von beschichteten Kurzfaserbündeln eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hierbei mit graphitiertem Kohlenstoff beschichtete Fasern, beziehungsweise Faserbündel mit mittleren Längen unterhalb von 5 mm.

[0035] Als thermisch aushärtbare Binder werden Pech wie Kohlenteerpech oder Erdölpech und/oder bevorzugt härtbare Harze wie Phenolharze, Epoxidharze, Polyimide, füllstoffhaltige Mischungen mit Furfurylalkohol oder Furanharze eingesetzt. Die Massen werden hierzu in eine Preßform eingefüllt, wobei in der Form verlorene Kerne vorgesehen werden. Die Kerne nehmen den Raum der später in der Verbundkeramik zu bildenden Hohlräume oder Aussparungen ein.

[0036] Im dritten Schritt wird die Form nach dem Befüllen mit Hilfe der Preßstempel mit dem erforderlichen

Druck beaufschlagt und die Masse wird zu Grünkörpern mit Hohlräumen und/oder Aussparungen verpreßt.

[0037] Im vierten Schritt wird der gepreßte Körper unter Temperatureinwirkung ausgehärtet. Die Härtung kann separat, also nach dem Pressen erfolgen, beispielsweise in einem Ofen. Es ist auch möglich, in einer beheizbaren Presse die Härtung bereits während des Verpressens gleichzeitig mit diesem oder mit einer Verzögerung zu beginnen. Beim Härteten in der Form werden weniger Anforderungen an das Zusammenhalten des gepreßten, aber noch ungehärteten Körpers gestellt.

[0038] Nach der Härtung wird der verfestigte Grünkörper im fünften Schritt mitsamt dem Thermoplastkern in den C/C-Zustand überführt, das heißt carbonisiert. Dies geschieht im allgemeinen durch Erhitzen unter Schutzgas (Stickstoff) oder im Vakuum auf Temperaturen im Bereich von ca. 750 °C bis 1100 °C. Wird auf Temperaturen oberhalb von ca. 1800 °C erhitzt, findet zusätzlich eine Graphitierung des Kohlenstoffs statt.

[0039] Nach der Carbonisierung des Grünkörpers werden gegebenenfalls angefallene Pyrolyse-, beziehungsweise Kohlenstoffreste in den gebildeten Hohlräumen beseitigt und es wird ein poröser C/C-Körper mit Hohlräumen oder Ausnehmungen erhalten, der sich weiterverwerten lässt. Er kann nachbearbeitet oder wiederum zu komplexeren Strukturen zusammengesetzt oder geklebt werden.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Kohlenstoff des C/C-Körpers im sechsten Schritt durch eine Schmelzinfiltation mit Metallen und die gegebenenfalls anschließende Wärmebehandlung zumindest teilweise zu den entsprechenden Carbiden umgesetzt. Bevorzugt ist die Schmelzinfiltation mit Silicium, wobei sich zumindest ein Teil des Kohlenstoffs (bevorzugt der Kohlenstoff in der Matrix) zu Siliciumcarbid umsetzt; die Matrix enthält dann SiC, nicht umgesetzten Kohlenstoff sowie nicht umgesetztes Silicium. Hierzu wird der C/C-Körper mit Siliciumpulver überschichtet und auf Temperaturen von ca. 1500 bis ca. 1800 °C im Vakuum erhitzt. Je nach beabsichtigter Verwendung ist es dabei nicht zwingend notwendig, den gesamten C/C-Körper in C/SiC umzusetzen, im allgemeinen wird aber zumindest die Randschicht zu C/SiC umgesetzt. Obwohl die Siliciumschmelzinfiltation das bevorzugte Verfahren ist, kann der C/C-Körper auch mit anderen üblichen Verfahren unter Ausbildung der in der Verbundwerkstofftechnologie gängigen Matrices nachverdichtet werden. Insbesondere kann das Flüssigsilicierverfahren auch mit Siliciumlegierungen durchgeführt werden, die unter anderem Metalle wie Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel, Titan und/oder Molybdän enthalten können.

[0041] Das beschriebene Verfahren kann bevorzugt zur Herstellung von Bremsscheiben oder Kupplungsscheiben verwendet werden. Hierbei werden in eine zylindrische Form die preßfähige Masse sowie mindestens ein Kern gefüllt. Die Dicke der Boden- und Deckschicht (unterhalb bzw. oberhalb der Kernzone) beträgt

nach dem Verpressen vorzugsweise mindestens 7 mm.

Diese Schichten bilden die Reibsichten der Brems- oder Kupplungsscheibe. Die Form der Brems- oder Kupplungsscheibe ist bevorzugt die einer Ringscheibe, d. i. der achsennahe Raum ist durchgehend über die gesamte Dicke der Scheibe leer. Die Form und Anordnung des mindestens einen Kerns ist bevorzugt derart,

5 daß die gebildeten Hohlräume von der Peripherie des zylindrischen Formkörpers bis zum inneren Rand des Formkörpers reichen und damit einen offenen Durchgang zwischen dem inneren und äußeren zylindrischen Rand der Ringscheibe bilden. Hierdurch werden innenbelüftete Brems- oder Kupplungsscheiben mit radialen Lüftungskanälen erzeugt.

10 [0042] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Brems- und Kupplungsscheiben zugänglich, bei denen der Volumenanteil der Verstärkungsfasern in der Kernzone und der in den darüber- und darunterliegenden (massiven) Schichten voneinander um nicht mehr als 30 %, bevorzugt um nicht mehr als 20 %, und besonders bevorzugt um nicht mehr als 15 % abweicht. Insbesondere kann eine maximale Abweichung von bis

15 zu 10 % durch geeignete Kombination von Dicke und Kompressibilität des Kerns erreicht werden. Diese Kombination kann für jede Wahl von Preßmasse und Kernmaterial, Kernform und Anzahl und angewandtem Preßdruck durch eine Versuchsserie ermittelt werden.

20 Durch die kompressiblen Kerne läßt sich sogar erreichen, daß der Volumenanteil der Verstärkungsfasern in der Kernzone über dem in den darüber- und darunterliegenden Zonen liegt, bevorzugt kann er zwischen 5 und 30 % über dem Volumenanteil in den angrenzenden Zonen liegen, besonders bevorzugt bis zu 20 % darüber, und insbesondere um bis zu 15 % darüber. Das

25 Verfahren ermöglicht einen kontinuierlichen Übergang zwischen den Zonen mit unterschiedlichem Faseranteil; es wird keine sprunghafte Änderung gefunden, die sich beispielsweise auf der Photographie eines Schnittes oder Schliffes durch eine Linie oder eine Streifen manifestieren würde.

30 [0043] Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der Abbildungen näher erläutert. Es zeigen:

45 Fig. 1 eine perspektivische Aufnahme eines für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Kerns,

Fig. 2 eine perspektivische Ansicht desselben Kerns unter einem anderen Blickwinkel,

50 Fig. 3 eine Photographie eines drehachsenfern aufgeschnittenen Grünkörpers vor der Carbonisierung, und

55 Fig. 4 eine Photographie einer drehachsenfern aufgeschnittenen Bremsscheibe nach der Infiltration mit Silicium.

[0044] Die Schrägansicht der Fig. 1 zeigt einen Kern 1, bei dem die Hohlräume 2 sichtbar sind. Im Bereich der Hohlräume 2 wird das Material der Kernzone der Bremsscheibe aus der zwischen den Kernteilen 3 in der Kernzone eingebrachten Masse gebildet. Die Fig. 2 zeigt denselben Kern aus einem anderen Blickwinkel.

[0045] In der Fig. 3 ist ein Schnitt durch den gepreßten und gehärteten Grünkörper nach dem vierten Verfahrensschritt dargestellt; die komprimierten Kerne 7 sind von Stegen 5 der Preßmasse umgeben. Die gleiche Graufärbung des Materials einer unteren Deckschicht 6 wie des Materials in der Kernzone 5' zeigt an, daß ihre Dichte gleich ist.

In der Fig. 4 ist ein Schnitt durch die fertig silizierten Bremsscheibe nach dem sechsten Verfahrensschritt gezeigt; auch hier ist die Dichte im Bereich einer oberen silizierten Deckschicht 6' oberhalb der Kernzone 5' gleich der in der Kernzone 5'. Die nach dem Pyrolyseran an der Stelle der Kerne gebildeten Hohlräume 7' entsprechen den Kernen in ihrer Gestalt und Größe.

[0046] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten innenbelüfteten Brems- oder Kupplungsscheiben lassen sich für Automobil- und Lastwagenbremsen, für Flugzeuge und Schienenfahrzeuge sowie für Reibungskupplungen in Antrieben aller Art verwenden. So hergestellte Hohlkörper sind ebenfalls als Bau- teile im Werkzeug- und Maschinenbau vielseitig verwendbar.

Bezugszeichenliste

[0047]

1	Kernform	
2	Hohlräum	
3	Kernteile	
4	Peripherie	
5	Stäge	
5'	Kernzone	
6	untere Deckschicht	
6'	obere silizierte Deckschicht	
7	Kern	
7'	Hohlräum	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus faser verstärkten keramischen Materialien,

wobei

- im ersten Schritt kompressible Kerne hergestellt werden, deren Form zumindest in der Ebene senkrecht zur Preßrichtung im wesentlichen der Geometrie der zu bildenden Hohlräume entspricht,
- im zweiten Schritt ein Grünkörper hergestellt wird, indem in eine Form die genannten kompressiblen Kerne und eine preßfähige Bindemittel und Faserstoff enthaltende Masse gefüllt werden,
- im dritten Schritt die faserstoffhaltige Masse verpreßt wird, wobei der Kern zumindest in Preßrichtung um mindestens 5 % seiner Ausdehnung in Preßrichtung komprimiert wird,
- im vierten Schritt die faserstoffhaltige Masse ausgehärtet wird,
- im fünften Schritt der auch als Vorkörper bezeichnete verfestigte Grünkörper durch Erhitzen in einer nicht oxydierenden Atmosphäre auf eine Temperatur von ca. 750 °C bis ca. 1100 °C zu einem C/C-Körper carbonisiert wird,

wobei die Kompressibilität der Kerne unter den Preßbedingungen eine Längenänderung in Preßrichtung um mindestens 5 % zuläßt, und die Kerne aus Material bestehen, das im fünften Schritt pyrolysiert, oder unter Volumenschwindung zumindest teilweise pyrolysiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß anschließend an den fünften Schritt
- 35 - im sechsten Schritt der C/C-Körper unter Erhalt seiner Form mit einem flüssigen Metall infiltriert wird, wobei zumindest teilweise eine Reaktion des Kohlenstoff-Anteils der Matrix des C/C-Körpers mit dem Metall unter Bildung von Carbiden abläuft.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- 45 - im vierten Schritt die faserstoffhaltige Masse durch Erwärmen auf eine Temperatur von 120 °C bis 280 °C ausgehärtet wird
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der dritte und vierte Schritt gleichzeitig oder zeitlich teilweise überlappend ausgeführt werden.
- 50 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mehrschichtige Kerne aus geschäumten Polymeren in sandwichartigen Strukturen eingesetzt werden, wobei mindestens eine der oberen oder unteren Flächen des Kernes durch ein

hartes, unter Härtungsbedingungen unschmelzbares Polymer bedeckt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß die preßfähigen Massen Kohlenstofffasern mit mittleren Länge von höchstens 50 mm enthalten.**
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß die preßfähigen Massen Bündel aus Kohlenstofffasern mit einer mittleren Länge unterhalb von 5 mm enthalten.**
8. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß das zur Infiltration verwendete Metall Silicium oder eine Siliciumlegierung ist.**
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß die Siliciumlegierung ein Metall ausgewählt aus Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt, Titan und Molybdän enthält.**
10. Hohlkörper aus faserverstärktem keramischen Material erhältlich nach dem Verfahren von Anspruch 1 in Form einer Ringscheibe, bei der mindestens ein Hohlraum von der Peripherie bis zum inneren Rand der Ringscheibe reicht.
11. Verwendung von Hohlkörpern nach Anspruch 10 als Brems- oder Kupplungsscheibe.

35

40

45

50

55

Fig. 1

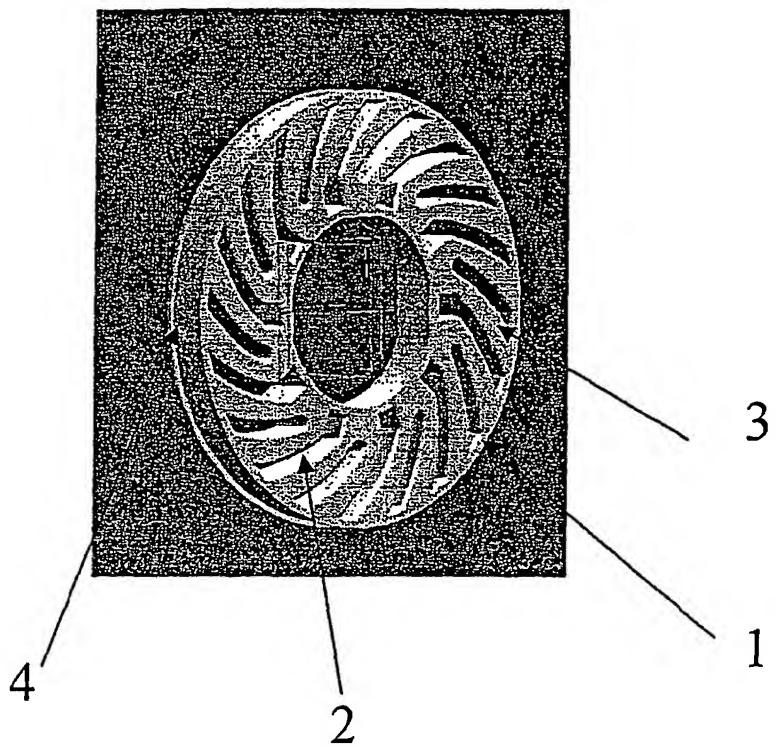


Fig. 2

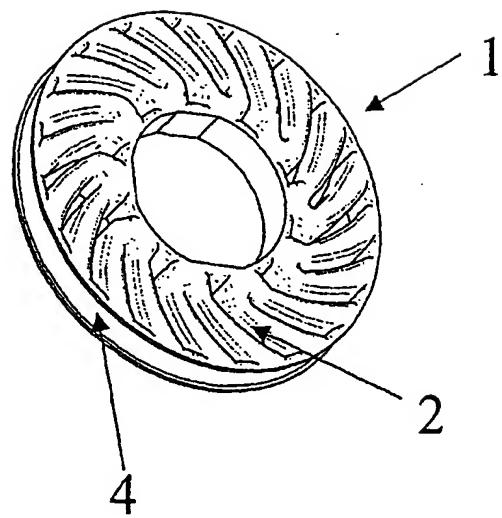


Fig. 3

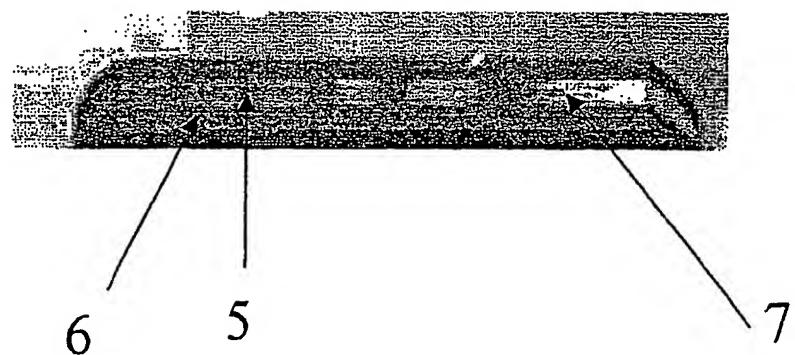
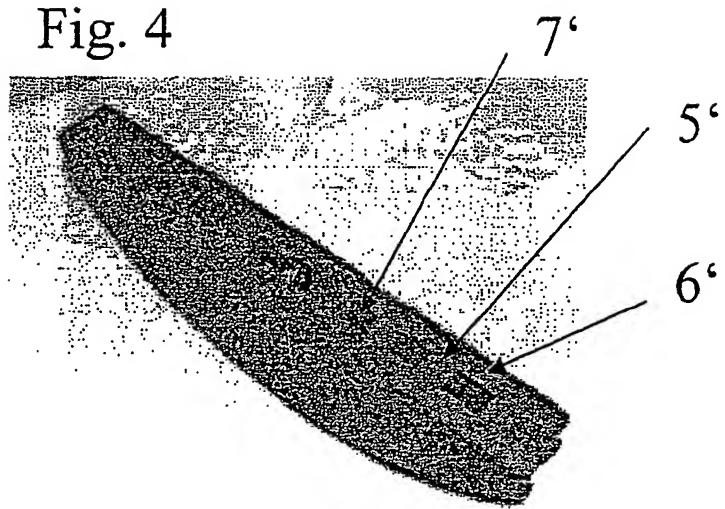


Fig. 4





(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 386 896 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
26.05.2004 Patentblatt 2004/22

(51) Int Cl.7: C04B 35/83, C04B 38/00,
C04B 41/88, C04B 35/573,
F16D 69/02

(43) Veröffentlichungstag A2:
04.02.2004 Patentblatt 2004/06

(21) Anmeldenummer: 03015699.6

(22) Anmeldetag: 21.07.2003

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(30) Priorität: 29.07.2002 DE 10234400

(71) Anmelder: SGL CARBON AG
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• Sommer, Arno
86399 Bobingen (DE)

- Huber, Dieter
86154 Augsburg (DE)
- Straub, Dunja
86609 Donauwörth (DE)
- Shafi, Vahid, Dr.
86405 Meltingen (DE)

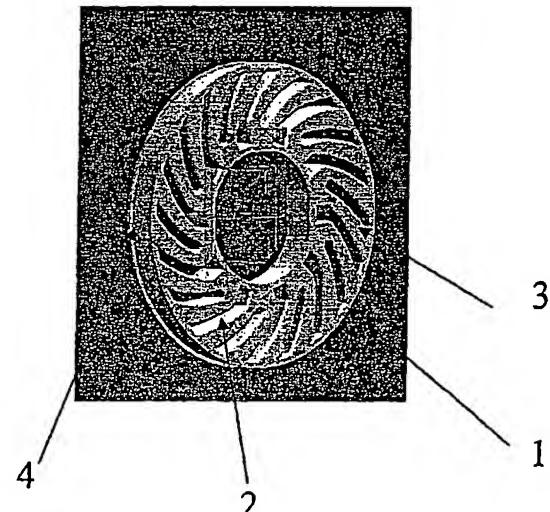
(74) Vertreter: Deckers, Hellmuth, Dr.
European Patent Attorney,
Bahnhofstrasse 26/A
55218 Ingelheim (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus faserverstärkten keramischen Materialien

(57) Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus faserverstärkten keramischen Materialien, wobei ein Grünkörper hergestellt wird, enthaltend kompressible Kerne und eine preßfähige Bindemittel und Faserstoff enthaltende Masse, die unter Kompression des Kerns

verpreßt wird, der Grünkörper ausgehärtet wird und durch Erhitzen in einer nicht oxydierenden Atmosphäre carbonisiert und pyrolysiert sowie gegebenenfalls siliziert wird, derart hergestellte Hohlkörper sowie deren Verwendung insbesondere als Brems- und Kupplungsscheibe

Fig. 1



EP 1 386 896 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 01 5699

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betitlt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X,D	WO 96/13470 A (KOCHENDOERFER RICHARD ; KRENKEL WALTER (DE); DEUTSCHE FORSCH LUFT RAUM) 9. Mai 1996 (1996-05-09) * Seite 1, Zeile 9 – Seite 6, Zeile 6 * * Seite 8, Zeile 1 – Seite 11, Zeile 5 * Y * Ansprüche 1,2,5-7,9,11,12 * & EP 0 788 468 A (DEUTSCHE FORSCH LUFT RAUMFAHRT) 13. August 1997 (1997-08-13) -----	1-4,7,8, 10,11 5	C04B35/83 C04B38/00 C04B41/88 C04B35/573 F16D69/02
X,P	DE 101 48 658 C (SGL CARBON AG) 6. Februar 2003 (2003-02-06) * Absatz '0001! – Absatz '0002! * * Absatz '0010! – Absatz '0021! * * Absatz '0024! – Absatz '0026! * * Absatz '0033! – Absatz '0034! *	1-3,7-11	
Y,P	DE 101 48 659 C (SGL CARBON AG) 6. Februar 2003 (2003-02-06) * Absatz '0001! – Absatz '0002! * * Absatz '0012! – Absatz '0022! * * Absatz '0025! – Absatz '0027! * -----	1-3,7-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)
			C04B F16D
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 2. April 2004	Prüfer Boulon, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p>			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 01 5699

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02-04-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9613470	A	09-05-1996	DE	4438455 C1	02-05-1996	
			DE	9422458 U1	28-08-2003	
			WO	9613470 A1	09-05-1996	
			EP	0788468 A1	13-08-1997	
			JP	3053220 B2	19-06-2000	
			JP	10507732 T	28-07-1998	
			US	6086814 A	11-07-2000	
EP 0788468	A	13-08-1997	DE	4438455 C1	02-05-1996	
			DE	9422458 U1	28-08-2003	
			WO	9613470 A1	09-05-1996	
			EP	0788468 A1	13-08-1997	
			JP	3053220 B2	19-06-2000	
			JP	10507732 T	28-07-1998	
			US	6086814 A	11-07-2000	
DE 10148658	C	06-02-2003	DE	10148658 C1	06-02-2003	
			EP	1300379 A2	09-04-2003	
			JP	2003183084 A	03-07-2003	
			US	2003118757 A1	26-06-2003	
DE 10148659	C	06-02-2003	DE	10148659 C1	06-02-2003	
			EP	1300376 A2	09-04-2003	
			JP	2003192460 A	09-07-2003	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.